

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-55857

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/24  
4/62

識別記号

庁内整理番号

Z-2117-5H  
C-2117-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 密閉型アルカリ蓄電池

⑯ 特 願 昭61-200917

⑰ 出 願 昭61(1986)8月27日

⑱ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	生 駒 宗 久	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	川 野 博 志	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 功	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

密閉型アルカリ蓄電池

2、特許請求の範囲

- (1) 金属酸化物正極と、水素吸蔵合金又は水素化物からなる負極と、セパレータおよびアルカリ電解液を備え、前記負極の表面に銅、ニッケル又はそれらの合金で部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化物粉末と炭素粉末との混合物からなる酸化抑制層を設けたことを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池。
- (2) 銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆した水素吸蔵合金又は水素化物粉末と炭素粉末の混合物において、両者又はいずれか一方の粒子表面に触媒を担持している特許請求の範囲第1項記載の密閉型アルカリ蓄電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は水素を可逆的に吸蔵・放出する合金又は水素化物からなる電極、すなわち水素吸蔵電極

を負極とし、金属酸化物電極を正極とする密閉型アルカリ蓄電池に係わるもので、特に負極の改良に関するものである。

従来の技術

従来、この種の水素吸蔵電極を負極とするアルカリ蓄電池では、充・放電サイクルの繰返しによって負極を構成する水素吸蔵合金又は水素化物が細分化し、膨張による亀裂を発生し電極支持体から脱落するなどの理由により電池性能の低下がおこる。この現象はとくに開放型アルカリ蓄電池に顕著に現われる。そこで、水素吸蔵合金粒子の表面を銅で被覆する事によって上記の問題点を解決しようとする試みが提案されている(特開昭50-111648号公報)。すなわち、水素吸蔵合金又は水素化粒子の表面に銅・ニッケルを無電解メッキによって、被覆膜を施す事により、電極自体の機械的強度と電気導伝性の向上を図っている負極が提案されている。そして、この負極とセパレータを介して金属酸化物正極とを組合せたアルカリ蓄電池も考えられている。

このような従来の構成では、電極自体の機械的強度と導電性は良くない電池性能は向上する。その反面水素吸蔵合金粒子の表面を被覆する金属は水素に対して不活性であるために、水素貯蔵量によって規制を受けるエネルギー貯蔵容量には無関係である。従って、この被覆金属部分が多いとその分量だけ単位重量当たりの容量は減少することになる。とくに密閉型アルカリ蓄電池においては、一定体積中に正極と負極が占める容積は定まっているので、負極の占める容積の増大は正極の占める容積の減少をまねき、正極容量で電池容量が規制されているために、放電容量が減少する。そこで負極の表面にのみ前記金属を被覆した水素吸蔵合金又は水素化物粉末層を形成することが提案された。この構成では正極で発生する酸素ガスを負極表面で還元反応により水にする必要があるが、酸素ガスの発生より消費する反応がおくれ、電池内に酸素ガスが蓄積して電池内圧を上昇させる。とくに、急速充電時においてこの現象が顕著

このように水素吸蔵合金又は水素化物粒子の表面に導電性のある金属たとえば、銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆した水素吸蔵合金粉末や水素化物粉末をフッ素樹脂などの結着材とともに炭素粉末と混合し、この多孔性のある混合物を水素吸蔵合金又は水素化物からなる電極基体の表面にのみ形成している。この構成により、負極表面の酸素触媒作用と酸化抑制作用を付与すると共に、単位容積、重量当たりの放電容量の向上につながる。また高率充電特性にも優れる。これは、負極表面に形成している金属で被覆している水素吸蔵合金も放電容量に関与しているためである。また金属で被覆している水素吸蔵合金と炭素粉末の混合物からなる表面層は多孔性でしかも表面積が大きいから酸素触媒と酸化抑制作用を助長して電池内圧の上昇抑制と耐久性の向上を図ることができる。

以下その詳細は実施例で説明する。

#### 実施例

市販の  $Mm$  (ミッシュメタル),  $La$ ,  $Ni$ ,  $Co$

た。

そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、比較的充電電流の大きい場合でも酸素ガスによる水素吸蔵合金の酸化防止と負極表面での酸素吸収又は酸素のイオン化をバランス良く進行させて、電池内圧上昇の抑制と充・放電サイクル寿命の伸長を図ることを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

この問題点を解決するために本発明は金属酸化物正極と、水素吸蔵合金または水素化物からなる負極と、セパレータ及びアルカリ電解液を備え、前記負極の表面に銅、ニッケル又はそれらの合金で部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化物粉末と炭素粉末との混合物からなる酸化抑制層を設けたものである。さらに好ましくは前記金属で被覆した水素吸蔵合金又は水素化物粉末と炭素粉末において、両者又はいずれか一方の粒子表面に触媒を担持したものである。

#### 作用

から構成される試料を一定の組成比に秤量、混合し、アーク溶解法により加熱溶解させた。一例として、合金組成である  $Mm_{0.5}La_{0.5}Ni_{0.5}Co_{0.5}$  を負極用の水素吸蔵合金とした。この合金を粉砕機で  $37\mu m$  以下まで粉砕し発砲状金属内に結着材と共に充填し、その後加圧、乾燥して負極試料とした。つぎに同合金粉末の試料を取り、この試料の表面に公知の無電解メッキ法により銅の被覆膜を多孔状に形成させた。その時に採用した無電解メッキ条件はつぎの通りである。

表 1

(温度:  $24^{\circ}C$ )

成 分	濃 度
硫酸銅	15 g/l
炭酸水素ナトリウム	10 g/l
酒石酸カリウム・ナトリウム	30 g/l
水酸化ナトリウム	20 g/l
ホルマリン (37%)	100 ml/l

無電解メッキ後水素吸蔵合金粒子の表面に均質な銅の被覆膜を形成しているように見えるが、多

蔵・放出が進行する。この銅被覆の水素吸蔵合金粉末に対して6重量パーセントの炭素粉末、たとえば植物活性炭であるカルボラフィンをフッ素樹脂分散媒と共に混合した。先に製造した負極試料aの表面にこのペースト状混合物を塗着した後、加圧・乾燥して一体化した負極試料bを作った。この負極試料aとbにリードを取り付け電極とした。水素吸蔵合金粉末1.5g、電極表面に形成する混合物は1.6gを用いた。公知の発砲状ニッケル正極をセパレータを介して公称2Ahの密閉型アルカリ蓄電池を構成し各々電池A・Bとする。

つぎに、先に製造した銅被覆の水素吸蔵合金粉末、及び炭素粉末に公知の担持方法によってパラジウム触媒を各々0.1重量百分担持した負極試料を作った。銅被覆の水素吸蔵合金粉末にのみ触媒を担持した負極試料c、炭素粉末にのみ触媒を担持した負極試料d、両者に触媒を担持した負極試料eを用いた同様な電池を各々C、D、Eとする。第1図に負極の構成を示し、第2図に密閉型アル

型電池B、C、D、Eと比較して表2に示す。但し、安全弁は10kg/cm以上の内圧に達すると作動する。

表 2

電池	初期の電池内圧	100サイクル後の電池内圧
A	5.0 kg/cm	10 kg/cm以上
B	3.0 "	4.0 kg/cm
C	2.5 "	3.0 "
D	2.0 "	2.5 "
E	1.5 "	2.0 "

表2からわかる様に電池Aの内圧は初期において5.0 kg/cmを示し、100サイクル後には10 kg/cm以上まで達し、安全弁作動による漏液現象が観察された。したがって、電解液の減少からおこる内部抵抗の増大による放電容量の減少も著しい。50サイクル後における放電容量は1Ah以下を示し、初期容量の50%以下に減少している。これに対して、本発明型電池B、C、D、Eの内圧は初期において1.5-3.0 kg/cmを示し、100

金1からなる基板の両面に酸化抑制層2を形成した負極板3を示す。図1は負極3の断面を表わしたものである。

第2図において、水素吸蔵合金からなる負極3とニッケル正極4はセパレータ5を介して渦巻き状に巻回され、負極端子を兼ねるケース6に挿入される。なお極板群の上、下は絶縁板7、8が当てがわれ、安全弁9のある封口板10でケース6の開口部は密閉化されている。11は封口板10を介して正極リード12と接続してキャップ状の正極端子である。なお、充電時に負極からの水素発生を抑制するために正極容量より負極容量を大きくし正極律則とした。電池の充・放電条件として0.3C(600ma)で5時間充電(150%充電)し、0.1C(200ma)で放電した。充・放電サイクル試験の温度はすべて25℃とし、各種電池の150%充電時における電池内圧を測定した。電池内圧の測定は初期と100サイクル後と比較した。この測定結果を従来型電池Aと本発明

サイクル後においても2.0-4.0 kg/cm程度しか上昇しない。この中でも触媒を担持した負極を用いた電池はとくに電池内圧の上昇が少ない。したがって100サイクル後における放電容量は2Ahをすべて保持しており、容量の低下が殆ど認められない。この結果から本発明型電池は従来型電池と比較して150%充電時の電池内圧が非常に低く、放電容量の減少も殆どない。よって安全性が高く、長寿命の電池を得ることができる。この様に高率充電において、電池内圧力の上昇抑制と高容量化が得られた理由として、負極板の表面において、正極から発生する酸素ガスを効率よく吸収する酸素触媒の働きと共に、この酸素ガスによる水素吸蔵合金表面の酸化を抑制し、金属を被覆した水素吸蔵合金をも放電容量に寄与している。また、炭素粉末との混合物状態にあるので、酸化抑制層の表面積が大きく酸素触媒も非常に活性となり、酸素吸収速度を早くしているものと考えられる。

本実施例の様に、酸化抑制層を形成する時にフ

を低下させないで、両粉末を結合させることが出来る。金属を被覆した水素吸蔵合金粉末、炭素粉末、フッ素樹脂粉末が各々独立して、両者の結合間にフッ素樹脂が介在し、両粒子の結合を強化している。しかも表面積を減少させていない所に大きな効果が見られる。

本実施例では水素吸蔵合金を機械的に粉砕した粉末を用いたが、水素吸蔵合金を水素化させて細分化した水素化物を用いることも出来る。水素化した粉末を脱水水素化した状態で負極を作り、銅の代わりにニッケルを金属被覆膜とした他はすべて同様な試験方法で行なったが水素吸蔵合金から出発した負極と殆ど同じ性能を示した。ただ、ニッケルは銅と比べて被覆膜が固いので、加圧力を少し高くする必要がある、銅よりは少し低多孔性体となるので酸素ガスの吸収も少し悪く、相対的に電池内圧は $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 程上昇した。この点が被覆金属によって少し異なるが他は殆ど同じ特性を示した。また合金を用いても同様な効果がある。

以上の様に、本発明によれば高率充電時における安全性が高く、サイクル寿命の長い、高容量の密閉型アルカリ蓄電池が得られるという効果が得られる。

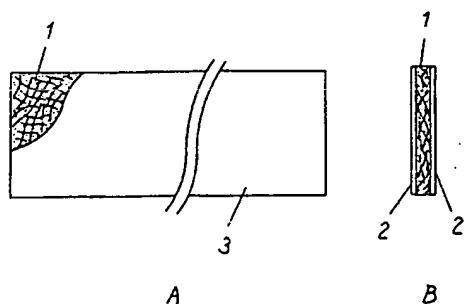
#### 4、図面の簡単な説明

第1図A、Bは本発明における負極板の構造を示した側面図及び断面図、第2図は本発明の実施例に用いた密閉型アルカリ蓄電池の構成を示す図である。

1 ……負極板、2 ……水素吸蔵合金、水素化物、  
3 ……酸化抑制層。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



1 --- 水素吸蔵合金、水素化物  
2 --- 酸化抑制層  
3 --- 負極板

第 2 図

